

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-173695

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 05 K 3/46

識別記号

庁内整理番号

G-7342-5F

T-7342-5F

⑭ 公開 平成1年(1989)7月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高周波回路用積層板

⑯ 特 願 昭62-329725

⑰ 出 願 昭62(1987)12月28日

⑱ 発 明 者	横 山 繁 樹	神奈川県横浜市瀬谷区ニッ橋522
⑱ 発 明 者	神 谷 武	神奈川県鎌倉市今泉台2-8-11
⑱ 発 明 者	新 川 武 雄	神奈川県横浜市旭区今宿東町1661
⑱ 発 明 者	永 瀬 政 勝	神奈川県大和市中央7-9-14
⑲ 出 願 人	日本石油化学株式会社	東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
⑲ 出 願 人	中興化成工業株式会社	東京都港区虎ノ門2-9-14
⑲ 代 理 人	弁理士 伊 東 辰 雄	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高周波回路用積層板

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも金属箔と複数層の超高分子量ポリエチレン層を用いてなる高周波回路用積層板であって、該超高分子量ポリエチレンの各々の層を熱硬化性樹脂含浸ガラスクロス層ではさんで積層したことを特徴とする高周波回路用積層板。

2. 前記熱硬化性樹脂含浸ガラスクロスの熱硬化性樹脂の含浸量がガラスクロスに対して10~45%である特許請求の範囲第1項記載の高周波回路用積層板。

3. 前記金属箔(A)、熱硬化性樹脂含浸ガラスクロス(B)、超高分子量ポリエチレン(C)がA/B/C/B/C/B/Aの順に配列してなる特許請求の範囲第1項または第2項記載の高周波回路用積層板。

4. 前記超高分子量ポリエチレンと熱硬化性樹脂含浸ガラスクロスとの間に、不飽和カルボン酸

またはその誘導体で変性されたポリオレフィンおよび/またはエポキシ樹脂含有オレフィン系重合体からなる接着剤を介して積層してなる特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の高周波回路用積層板。

5. 前記超高分子量ポリエチレンが185℃デカリン溶液による極限濃度が8dl/g以上である特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の高周波回路用積層板。

6. 前記金属箔が銅箔である特許請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の高周波回路用積層板。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は高周波回路用積層板に関し、詳しくは、電気的特性、接着強度等の特性のみならず、ハンダ耐熱性、寸法安定性、機械的強度に優れ、しかも反りの生じないマイクロ波用の機器の回路板として用いられる高周波回路用積層板に関する。

【従来技術およびその問題点】

近年、情報化社会の進展は目覚しく、それに伴

ないマイクロ波に相当する周波数帯域においても衛星通信やパーソナル無線等によりその利用が拡大しつつある。

このマイクロ波帯域では信号速度および損失による回路性能への影響が大きくなる。従って、全体としての回路に対するのと同様、個別のチップ部品や回路用積層板に対しても高周波帯域における信号速度の向上、損失の低減が求められている。すなわち、積層板上の回路の信号速度は誘電体の誘電率に依存しており、誘電率が低くなるほど速度が速くなる。また、信号の損失は誘電率と誘電正接の積の増大に伴って増加する。そのため、マイクロ波帯域で使用される積層板は誘電率や誘電正接がより小さいことが望ましい。また、使用環境が激しくなっており、耐環境性も求められている。

このマイクロ波用機器に現用されている金属張り積層板には、ガラス布基材エポキシ樹脂銅箔積層板（以下、エポキシガラス材と称する）やガラス布基材フッ素樹脂銅箔積層板（以下、フッ素

ガラス材と称する）等がある。

しかし、エポキシガラス材は誘電率、誘電正接とともに大きく  $1GHz$  を超えると回路の損失が増大して使用できない。また、吸水率が高いため環境変化により吸水が起こり電気特性の悪化がみられる。

一方、フッ素ガラス材は電気特性に優れるものの、スルーホールメッキ時に特別な表面処理を必要とし、かつ金属との接着性が悪く、価格も極めて高価であるなどの問題を抱えている。

更に他の方法として、ポリオレフィン誘電体層として用いる試みがなされている。しかしながら、ポリオレフィンは無極性であるために金属箔との接着強度が非常に低く、基板の反りが生じ易いので好ましくない。

このような問題を解決するものとしてポリオレフィンと金属箔との間に不飽和カルボン酸等で変性されたポリオレフィン層を介在させることにより、接着強度を向上させた回路基板が知られている（特開昭 81-198844号、特開昭 81-198845号、

特開昭 81-198848号等）。

しかしながら、これらのものは、高周波回路用積層板に要求される実用的な特性を満足させるものではない。

また、特開昭 81-108202号公報においては、ガラスクロスにポリエチレンを含浸し、電子線を照射して架橋させたポリエチレンを使用した銅張り積層板が開示されている。しかし、上記積層板においても、電気特性等は良いものの、ハンダ耐熱性、寸法安定性等の点で未だ充分でなく、また反りが生じるという問題点を有する。

#### 【発明の目的】

本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、積層板に要求される電気的特性、接着強度等を高い水準に維持できるのみならず、ハンダ耐熱性、寸法安定性、機械的強度に優れ、しかも反りの生じない安価な高周波回路用積層板を提供することを目的とする。

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明の上記目的は、次に示す高周波回路用積

層板によって達成される。

すなわち本発明は、少なくとも金属箔と誘電層の超高分子量ポリエチレン層を用いてなる高周波回路用積層板であって、該超高分子量ポリエチレンの各々の層を熱硬化性樹脂含浸ガラスクロス層ではさんで積層したことを特徴とする高周波回路用積層板にある。

本発明で用いる超高分子量ポリエチレンは、 $135^{\circ}C$ デカリン溶液における極限粘度が  $8dl/g$  以上、分子量にして 100万以上のポリエチレンであることが望ましい。ここでいうポリエチレンとしては、エチレンの単独重合体、エチレンと他の $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチル-1-ペンテン、スチレン等との共重合体、架橋ポリエチレン、エチレン重合体の塩素化合物およびこれらの混合物等が包含される。このような超高分子量ポリエチレンからなる層の厚さは、 $80 \sim 1000\mu$  が好ましい。

本発明においては、超高分子量ポリエチレン層

の最外面に金属箔を被覆する。金属箔としては、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄等の金属またはこれらの合金からなる箔（板）が用いられるが、とりわけ銅箔が好ましい。この金属箔の厚みは、好ましくは5~70 $\mu$ 、さらに好ましくは10~50 $\mu$ である。

本発明では、上記した超高分子量ポリエチレンの層に熱硬化性樹脂含浸ガラスクロスを介在させる。ここに用いられる熱硬化性樹脂としては、ポリエステル樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、レゾール型フェノール樹脂等のフェノール樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等が好ましく用いられる。これら樹脂は、プリブレグ、プリミックス、あるいは有機溶剤または水で所定樹脂含有量に希釈され、樹脂ワニスとしてガラスクロスに含浸される。この熱硬化性樹脂の含浸量はガラスクロスに対して10~45重量%の範囲であることが好ましい。この含浸量が10重量%未満においては、銅板との接着性が低下し、かつ超高分子量ポリエチレン芯材の変形を

きたす恐れを生じる。また45重量%を超える場合は電気特性が低下し、信号速度の向上が果せない。また、ガラスクロスとは、ガラス繊維を編組したガラス織布もしくは経緯積層したものを包含する。この樹脂ワニス含浸ガラスクロス層の厚みは20~150 $\mu$ が好ましい。

本発明の積層板においては、上記超高分子量ポリエチレン層と熱硬化性樹脂含浸ガラスクロスの間、不飽和カルボン酸またはその誘導体によって変性されたポリオレフィンおよび/またはエポキシ基含有オレフィン系重合体からなる接着層を被覆してもよい。上記変性ポリオレフィンに用いられるポリオレフィン（オレフィン重合体）としては、低・中・高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1等の単独重合体、エチレン、プロピレンを主成分とする他の $\alpha$ -オレフィンまたは極性モノマーとの共重合体、例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-4-メチ

ルペンテン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体またはプロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体またはエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体もしくはこれらの混合物が挙げられる。

また、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の一塩基酸および二塩基酸が挙げられる。また、不飽和カルボン酸の誘導体としては、上記不飽和カルボン酸の金属塩、アミド、イミド、エステル、無水物等が挙げられるが、これらのうち無水マレイン酸が最も好ましい。

これら不飽和カルボン酸またはその誘導体（以下、不飽和カルボン酸類という）の添加量は、ポリオレフィンに対して0.05~10重量%、好ましくは0.1~0.7重量%であり、有機過酸化物の存在下で加熱して生成させる。ここに用いられる有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、2,5-ジ（1-ブチル

パーオキシ）ヘキシン等である。

このようにして得られた不飽和カルボン酸類で変性されたポリオレフィン（以下、単に変性ポリオレフィンという）からなる層の厚みは、10~100 $\mu$ が好ましい。

一方、エポキシ基含有オレフィン系重合体としては、好ましくは高圧ラジカル重合によるオレフィンと不飽和グリシジル基含有単量体との2元共重合体またはオレフィンと不飽和グリシジル基含有単量体およびエチレン系不飽和単量体との3元または多元の共重合体であり、上記共重合体のオレフィンとしては特にエチレンが好ましく、エチレン50~99.95重量%、グリシジル基含有単量体0.05~50重量%、エチレン系不飽和単量体0~49.95重量%からなる共重合体が好ましい。

上記不飽和グリシジル基含有単量体としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテ

ントリカルボン酸トリグリシジルエステルおよび  
 α-クロロアリル、マレイン酸、クロトン酸、フ  
 マル酸等のグリシジルエステル類またはビニルグ  
 リシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、  
 2-メチルアリルグリシジルエーテル、グリシジ  
 ルオキシエチルビニルエーテル、スチレン-*p*-  
 グリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、  
*p*-グリシジルスチレン等が挙げられるが、特に  
 好ましいものとしてグリシジルメタアクリレート、  
 アリルグリシジルエーテルを挙げることができる。

また、ここでいうエチレン系不飽和単量体とし  
 ては、オレフィン類、ビニルエステル類、α、β  
 エチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体等  
 から選ばれた少なくとも1種の単量体で、具体的  
 にはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デ  
 セン-1、オクテン-1、スチレン等のオレフィ  
 ン類、酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニ  
 ルベンゾエート等のビニルエステル類、アクリル  
 酸もしくはメタアクリル酸、アクリル酸もしくは  
 メタアクリル酸のメチル、エチル、プロピル

ある。

上記遊離基触媒としてはペルオキシド、ヒドロ  
 ペルオキシド、アゾ化合物、アミノオキシド化合  
 物、酸素等の通例の開始剤が挙げられる。

また連鎖移動剤としては水素、プロピレン、ブ  
 テン-1、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>またはそれ以上の飽和脂肪  
 族水素およびハロゲン置換炭化水素、例えば、メ  
 タン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、  
*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロパラフィン  
 類、クロホルムおよび四塩化炭素、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>  
 またはそれ以上の飽和脂肪族アルコール、例えば  
 メタノール、エタノール、プロパノールおよびイ  
 ソプロパノール、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>またはそれ以上の飽  
 和脂肪族カルボニル化合物、例えば二酸化炭素、  
 アセトンおよびメチルエチルケトンならびに芳香  
 族化合物、例えばトルエン、ジエチルベンゼンお  
 よびキシレンの様な化合物等が挙げられる。

また本発明においては前記のエポキシ基含有オ  
 レフィン系重合体を、前記のオレフィン重合体を  
 混合希釈した組成物として用いても差支なく、

一、ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘ  
 キシル、ドデシル、オクタデシル等のエス  
 テル類、マレイン酸、マレイン酸無水物、イタコ  
 ン酸、フマル酸、マレイン酸モノ、およびジ  
 エステル、ビニルクロライド、ビニルメチルエ  
 テル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル  
 類およびアクリル酸アミド系化合物等が挙げられ  
 るが、特にアクリル酸エステルが好ましい。

高圧ラジカル重合法によるエポキシ基含有オレ  
 フィン系重合体の製造法は前記のエチレン50~  
 99.95重量%、1種以上の不飽和グリシジル基含  
 有単量体0.05~50重量%、少なくとも1種のその  
 他のエチレン系不飽和単量体0~49.95重量%の  
 モノマーを、それらの全単量体の総重量に基づい  
 て0.0001~1重量%の遊離基触媒の存在下で重合  
 圧力500~4000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1000~3500kg  
 /cm<sup>2</sup>、反応温度50~400℃、好ましくは100~  
 350℃の条件下、連鎖移動剤、必要ならば助剤の  
 存在下に槽型または管型反応器内で該単量体を同  
 時に、あるいは段階的に接触、重合させる方法で

この際の混合割合はエポキシ基含有単量体の濃度  
 が0.05~50重量%の範囲になる様に適宜選択され  
 る。上記エポキシ基含有単量体の濃度が0.05重量  
 %未満においては層間剥離強度が弱く、実用に供  
 せない恐れを生じる。一方、50重量%を超えるも  
 のは取扱にくいものとなる。

このようにして得られたエポキシ基含有オレフ  
 イン系重合体からなる層の厚みは10~100μ位が  
 好ましい。

本発明においては、金属箔(A)/熱硬化性樹  
 脂含浸ガラスクロス(B)/超高分子量ポリエチ  
 レン層(C)がそれぞれ積層されたA/B/C/  
 B/C/B/Aを基本構成とするもので、その他、  
 A/B/C/B/C/B/C/B/A等の構成が  
 例示され、厚み等によってその構成は適宜選択さ  
 れ、また、剛性、曲げ強度等の機械的強度や耐熱  
 性等が要求される各々の分野や用途によって上記  
 組合せによって適宜積層して行なうことができる。

例えば、厚みが0.8~1.0mmの場合には、A/  
 B/C/B/C/B/AとB層を3層とし、1.0

■よりも厚いときは、中間のB/Cの組合せを増やし、B層を4層以上とする。特に、ガラスクロス厚みおよび熱硬化性樹脂の含浸量は重要であって、良好な積層板を得るためには、ガラスクロスの厚みを薄くし、織り密度を高め、かつ、熱硬化性樹脂の含浸量はなるべく少ない方が望ましい。従って、例えばB層は同じ80 $\mu$ mであれば、40 $\mu$ mの厚さのものを2枚積層したほうが強度、電気特性あるいはハンダ時の熱の拡散等のために好ましい。本発明の積層板を平面アンテナに適用する場合には、片面にパターンを描き、エッチングにより銅箔を除去するが、この際に反りが発生する場合がある。このような反りは、B層を2層とした場合には10%以上となるが、B層を3層とした場合には5%以下となる。従って、平面アンテナの用途に適用する場合には、B層を3層以上とした構成が望ましい。

例えば、熱硬化性樹脂含浸ガラスクロス(B)と超高分子量ポリエチレン層(C)の間に、接着層(D)を設け、A/B/B/D/C/D/B/

- ③ベンジルジメチルアミン(BDMA) 0.2g
- ④メチルエチルケトン(MEK) 227g
- ⑤ジメチルフォルムアミド(DMF) 118g

上記配合で得られたワニスをエポキシ樹脂の重量比30/70となるようにガラスクロスに含浸し、風乾25分後、180℃の熱風乾燥オーブンで4分間乾燥してプリプレグを作製した。

(C) 超高分子量ポリエチレン【分子量300万、極限粘度17dl/g(135℃デカリン溶液中)、商品名：タフトレックス、日本石油化学精製】

厚さ：C-1=180 $\mu$ m

C-2=250 $\mu$ m

(D) 無水マレイン酸変性ポリエチレン[MFR=1.0g/10min.、d=0.923g/cm<sup>3</sup>、商品名：日石Nポリマー L 5033、日本石油化学精製】

厚さ：70 $\mu$ m

上記各基材(A、B、C、D)を第1図に示すように(A/B/D/C-1/D/B/D/C-1/D/B/A)の順に積層し、熱プレス成形機で、

B/D/C/D/B/B/A等の構成とすることも任意である。

これら各成分からなる層は、各々積層され、例えば約5kg/cm<sup>2</sup>のプレス加工条件下、170℃以上、30分以上プレス加熱することによって、本発明の高周波回路用積層板が得られる。

また、接着層(D)を押出機から押出すると同時に各層も同時に繰出し積層押圧して連続的に成形することも可能である。

#### 【実施例】

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

##### (A) 銅箔

厚さ：35 $\mu$ m

##### (B) エポキシ樹脂含浸ガラスクロス

プリプレグの作製

樹脂ワニス配合

- ①エポキシ樹脂(EP # 1001) 100g
- ②ジシアングリアミド(DICY) 4g

温度170℃、圧力5kg/cm<sup>2</sup>、30分間の条件で積層板を作製し、引き剥し強度(接着強度)、電気的性質(誘電率、誘電正接、絶縁抵抗)、吸水率、加工性、ハンダ耐熱、ハンダ後外観、寸法安定性(線膨張係数)について評価した結果を第1表に示した。なお、ハンダ後外観の評価において、○は誘電体表面の溶融もしくは膨れのないもの、×は誘電体表面の溶融もしくは膨れのあるものをそれぞれ示す。

#### 実施例2

実施例1の各基材(A、B、C、D)を(A/B/D/C-2/D/B/D/C-2/D/B/A)のように組み合わせて、実施例1のプレス条件で積層板にして同様に評価し、その結果を第1表に示した。

#### 比較例1~2

従来より市販されているガラス布基材エポキシ樹脂銅張り積層板(エポキシ-ガラス材：比較例1)、ガラス布基材フッ素樹脂銅張り積層板(フッ素-ガラス材：比較例2)について、実施例1

と同様にして評価し、その結果を第1表に示した。

### 比較例3

B層としてガラスクロスにポリエチレンを含浸させて、電子線照射により架橋させたポリエチレン含浸ガラスクロスを用いて、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した結果を第1表に示した。

第1表

試験項目	条件	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
接合強度 (kg/cm)	23℃	1.9	1.9	2.1	1.8	2.4
誘電率	12GHz	2.4	2.4	4.5	2.8	2.5
誘電正接 ( $\times 10^{-3}$ )	12GHz	$2.0 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$
絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	23℃	$4.0 \times 10^{12}$	$6.0 \times 10^{12}$	$1.0 \times 10^{12}$	$4.0 \times 10^{12}$	$1.0 \times 10^{12}$
吸水率 (%)	23℃, 24hr	0.01	0.01	0.1	0.02	0.03
ハンダ耐熱性		可	可	良	良	不可
ハンダ後寸法安定性		○	○	○	○	×
加工性		良	良	良	良	可

### 実施例3

B層の熱硬化性樹脂含浸ガラスクロス（エポキシ樹脂含浸ガラスクロス）のエポキシ樹脂とガラスクロスの重量比を種々変化させ、実施例2と同様にして積層板を成形し、電気特性を評価した結果を第2表に示した。

第2表

ガラスクロス/エポキシ樹脂	70/30	60/40	50/50
誘電率 12GHz	2.4	2.5	2.6
誘電正接 ( $\times 10^{-3}$ ) 12GHz	1.5	2.6	3.8

### 【発明の効果】

以上説明したように、超高分子量ポリエチレン層の各々の層を熱硬化性樹脂含浸ガラスクロス層ではさんで積層した本発明の高周波回路用積層板では、積層板として要求される電気的特性、接着強度等の特性のみならず、超高分子量ポリエチレンおよび熱硬化性樹脂含浸ガラスクロスを多層化することにより、ハンダ時の熱の拡散を促進させる

ため、ハンダ耐熱性が良く、かつ寸法安定性、機械的強度に優れ、しかも反りが生じず、また安価である。

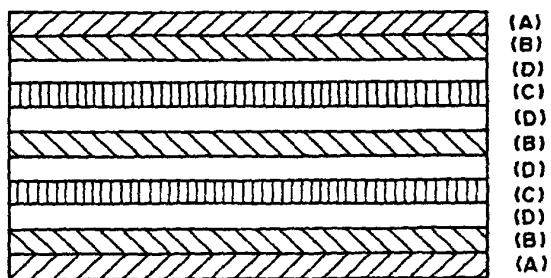
この本発明の高周波回路用積層板を従来の積層板と比較すると、例えば、従来のガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板に比べて高周波特性が優れる。すなわちマイクロ波用機器（パラボラアンテナや平面アンテナ等）に使用した場合に低損失である。

また、ガラス布基材フッ素樹脂銅張積層板に比較して加工性がよく、かつ低価格であり、種々の環境下で安定した電気特性を示すものである。

### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の高周波回路用積層板の一実施例を示す断面図である。

- (A) : 金属箔、
- (B) : 硬化性樹脂含浸ガラスクロス層、
- (C) : 超高分子量ポリエチレン層、



第 1 図